

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-324652

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
F 0 1 N 3/08		F 0 1 N 3/08	D
			A
B 0 1 D 53/86	Z A B	3/02	3 0 1 Z
53/94		3/28	3 0 1 C
F 0 1 N 3/02	3 0 1	B 0 1 D 53/36	Z A B

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-99279

(22) 出願日 平成11年(1999)4月6日

(31) 優先権主張番号 1 9 8 1 5 9 8 7 : 0

(32) 優先日 1998年4月9日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(31) 優先権主張番号 1 9 8 2 6 8 3 1 : 9

(32) 優先日 1998年6月16日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 391011984

エフ・エー・ファウ・モトorenテヒニッ
ク・ゲゼルシャフト・ミト・ベシユレンク
テル・ハフツング

FEV MOTORENTECHNIK
GESELLSCHAFT MIT BE
SCHRANKTER HATUNG &
COMPANY KOMMANDIT
GESELLSCHAFT

ドイツ連邦共和国、アーヒエン、ノイエン
ホーフストラーセ、181

(74) 代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)

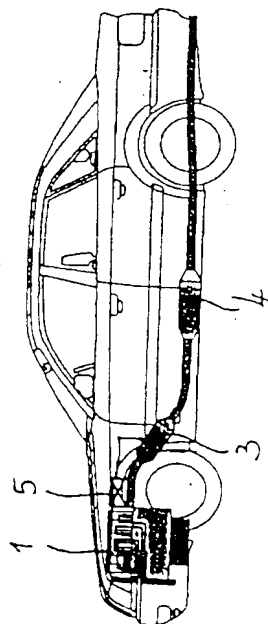
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自動車の有害物質の放出を低減する方法

(57) 【要約】

【課題】 貯蔵触媒装置により希薄燃焼排気ガスから窒素を除去するためにも、粒子フィルターの再生のためにも使用でき、硫黄分を含む燃料でも長期間機能する有害物質放出に対する低減方法を提供する。

【解決手段】 ピストン内燃機関の排気ガス中の有害物質成分に反応性の影響を与えて有害物質の放出を低減する方法にあって、排気ガス中に含まれる窒素酸化物 (N O_x) の一部から、エネルギー作用により、排気ガス中に含まれている酸素 (O₂) と共に、二酸化窒素 (N O₂)、酸素原子 (O^{*})、オゾン (O₃) および OH の形の反応性ガス成分を発生させ、次いでこれ等の成分を後流する少なくとも一つの有害物質抑制系内で反応的に変換する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ピストン内燃機関の排気ガス中の有害物質成分に反応性の物質を与えて有害物質の放出を低減する方法において、排気ガス中に含まれる窒素酸化物(NO_x)の一部から、エネルギー作用により、排気ガス中に含まれている酸素(O_2)と反応し、二酸化窒素(NO_2)、酸素原子(O^*)、オゾン(O_3)、および HO^* の形の反応性ガス成分を発生させ、次いでこれらの成分を吸着する少なくとも一つの有害物質抑制系内で反応的に変換することを特徴とする方法。

【請求項2】 有害物質抑制系として粒子フィルターを使用する場合には、発生した反応性のガス成分は拘留されている煤粒子を酸化させるために使用されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 有害物質抑制系として NO_x 吸着触媒装置を使用する場合には、発生した NO_x を蓄え、次いで再生期間中に還元性の排気ガス成分と還元反応させて窒素(N_2)に変換することを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 排気ガス中に含まれる NO および/または O_2 および/または HO^* に対するエネルギー作用は非熱性のプラスマにより行われることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は自動車の有害物質の放出を低減する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車にエンジンからの有害物質の放出を低減することはエンジンの開発の重要な問題の一つである。ここでは、窒素酸化物の放出を低減することが第一である。この高度な要請は、例えばディーゼルエンジンのような排気ガスに O_2 成分を多く含む希薄混合の構想での直接噴射ガソリンエンジンの場合のように、エンジンの処置に関するだけで与えられるものではないので、要求される有害物質の放出を低下させるため、付加的な排気ガスの後処理処置が必要である。これには、ディーゼルエンジンの場合、粒子状の排気ガス成分を低減することも加わる。

【0003】触媒による排気ガスの再処理を改善するため尿素をベースにする付加的な試薬を排気ガスに添加する尿素 SCR 法の外に、窒素酸化物の放出を低減するため、目下のところ、 NO_x 貯蔵触媒装置、あるいは吸着触媒を使用する可能性しかない。最近の NO_x 貯蔵触媒ではエンジン排気ガス内にある NO を先ずその中にある貴金属触媒成分により酸化させて NO_2 にする。 NO_2 には NO に比べて、相当な低温で貯蔵触媒装置あるいは吸着触媒装置の吸着剤により良好に吸着される利点がある。例えば、 NO_2 は既に室温で吸着剤である酸化バリウム(BaO)、あるいは塩酸バリウム(BaOCl_2)に吸

着する。

【0004】しかし、このシステムの難点は10重量ppm以下の極度に硫黄分の少ない燃料を使用しなければならない点にある。つまり、硫黄分を含む燃料では貯蔵触媒装置あるいは吸着触媒装置は役に立たない。白金酸化により、排気ガス中の NO から NO_2 が形成されるので、吸着触媒装置中でバリウム窒化物に代わりに安定なバリウム硫化物が形成され、 NO_2 の吸着が妨げられるか、全く行われなくなる。何故なら、吸着触媒装置中にある塩基性のアルカリ金属あるいはカリカリ土類金属が優れた NO_2 の吸着剤となるからであるが、安定な硫化物を形成する傾向が大きいことも優れている。それ故、吸着剤は燃料に含まれている硫黄により「無力化」され、適当な脱硫により防止しない限り、吸着能が低下する。脱硫、つまり硫化物の熱分解は還元性雰囲気と同時に高温にして基本的に可能である。酸素の多い排気ガスに含まれる窒素酸化物の貯蔵も今日利用できる NO_x 貯蔵触媒装置で基本的に、しかも広い温度範囲内で高効率に可能であるが、 NO_x 吸着材料の説明した硫黄の無力化による触媒の劣化が急迫になる問題である。

【0005】粒状の排気ガス物質の付着もそれ自体問題ではない。周知の全てのフィルター物質は高い付着度を許す。これに対して、今日までフィルター再生の問題が満足な状態で解決されていない。金属を含む燃料添加物、例えばセリウム、鉄、銅あるいはマンガンにより、または発熱線により点火後の燃焼により、エンジン運転時にフィルターを再生できる。しかし、ここでは上記の添加物の余計な放出があり、これが長期間になるとフィルターの詰まりを与えるだけでなく、二次的な放出として更に環境負担となるか、特別なグローブ火装置となる。

【0006】ディーゼルエンジンの燃料の粒子の放出は、実質上俾、つまり低率であり、これは、周知のように二酸化窒素、つまり NO_2 、酸素原子、つまり O^* 、オゾン、つまり O_3 および HO^* のような反応性のガス物質により酸化させることができる。エンジンの排気ガスの中に純粋に存在する窒素酸化物 NO を粒子フィルターに前置させた白金を含む強力な酸化触媒により一部 NO_2 に酸化させることを研究している。二次エネルギー、制御調整ユニットを必要としないこの有利な方法も、硫黄分の極度に少ないディーゼルエンジン燃料を使用する場合にのみ首尾よく使用できる。

【0007】今日普通の硫黄分を含む燃料を使用する場合、このシステムは無効である。何故なら、発生する SO_2 は触媒装置の触媒活性態を阻止するので、 SO_2 が生じるからであるが、粒子フィルターの再生に必要な NO_2 はそうではない。 SO_2 の酸化に対する白金触媒の選択性が NO の酸化に対するより二倍以上大きいからである。それ故、硫黄分を含む燃料を使用する場合、 NO_2 によるフィルター再生に対する他の方法を追求する

必要がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】この発明の課題は、貯蔵触媒装置により希薄燃焼排気ガスから窒素を除去するためにも、粒子フィルターの再生のためにも使用でき、硫黄分を含む燃料でも長期間機能する有害物質放出に対する低減方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、この発明により、ピストン内燃機関の排気ガス中の有害物質成分に反応性の影響を与えて有害物質の放出を低減する方法にあって、排気ガス中に含まれる窒素酸化物(NO)の一部から、エネルギー作用により、排気ガス中に含まれている酸素(O_2)と共に、二酸化窒素(NO_2)、酸素原子(O^*)、オゾン(O_3)および OH の形の反応性ガス成分を発生させ、次いでこれ等の成分を後続する少なくとも一つの有害物質抑制系内で反応的に変換することによって解決されている。

【0010】この発明による他の有利な構成は特許請求の範囲の従属請求項に記載されている。

【0011】

【発明の実施の形態】この発明の有利な構成によれば、排気ガスに含まれている NO に対するエネルギー作用が同時に O^* 、 O_3 および OH のような反応性ガス成分も形成する非熱プラズマにより行われ。

【0012】この方法では、白金を多く含む酸化触媒をなくせるので、硫黄の問題も無くなり、それに応じて硫黄分を含む燃料もエンジン運転に使用できる。非熱プラズマ、例えば所謂バリエー放電は、誘電的に防止される静止放電の原理に基づき、バリエー放電では、通常平面または円筒状の二つの平坦な電極の間でkHzの範囲の交流を与える放電が生じる。この場合、両方の電極の少なくとも一方に誘電被膜がある。この誘電被膜によりプラズマ中に導入された電気出力の輸送と消費が使用している周波数の場合、誘電体の高い交流抵抗により制限される。実際の運転では、誘電体は先ず半波で静的に充電される。次いで、この結果によるプラズマ空間内の電界はプラズマの自然共振を与え、このプラズマは誘電体の表面電荷から数mmの表面に範囲で電荷の供給を受ける。効果が狭く局在している場合には、プラズマ放電は細い糸の形をしていて、表面電荷を消費して数ミリ秒後に再び消える。巨視的に見ると、静止した放電は励起電圧の半波毎に新たに生じるそのような多数のプラズマの糸である。このプラズマは実際に圧力に無関係に、つまり

通常の圧力や過圧の場合でも説明したように燃焼する点で特に顕著である。その場合、糸の中のプラズマの密度は通常 cm^{-3} 程度の 10^{10} 個の電子であるので、正に引き寄せの強いプラズマである。プラズマを制限する表面の順応破壊は個々のプラズマの糸の極度に短い燃焼期間により防止される。上に説明したバリエー放電の代わりに、非熱性のプラズマは所謂コロナ放電でももしくは所謂表面プラズマでも生じる。

【0013】プラズマ反応装置内のエネルギー作用の領域を通過して導入される排気ガスは放電により電子で「照射」される。これは排気ガス中に含まれる若干の成分を互いに反応させることになる。つまり、 $\text{NO} + \text{O}$ を反応させて NO_2 となる。ここで必要な酸素原子は排気ガス中にある酸素(O_2)から供給される。 O_2 および OH もバリエー放電の領域で他の排気ガス成分の別な反応により生じ、酸化剤として使用される。この作用により、排気ガス中に圧倒的に存在する NO を酸化させて NO_2 にすることができ、次の有害物質抑制系内で酸化剤として反応性に及ぼせる。

【0014】この発明の意味で用語「有害物質抑制系」は NO_2 、吸着触媒装置や粒子フィルターも包含する。

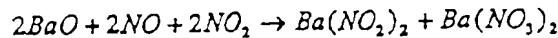
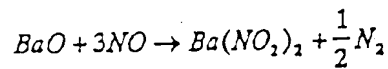
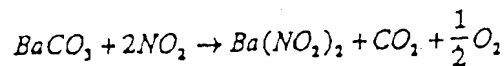
【0015】従って、この発明によれば、粒子フィルターを有害物質抑制系として使用する場合には、発生した NO_2 は拘留されている煤粒子を酸化させるために使用される。ここで経過する反応は $\text{O} + 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{NO}$ となる。更に、他の反応性物質により $\text{O}^* + \text{O} = \text{O}_2$ 、 $\text{O}_3 + \text{O} = \text{O}_2 + \text{O}_2$ 、 $2\text{OH} + \text{O} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ となる炭素の酸化が行われる。この反応はフィルターの構想により連続的あるいは不連続的にも進行する。粒子フィルターの煤の被覆を排気ガス系内の逆圧決定により検出し、所定の圧力以上になるとプラズマ反応装置を働かせ、煤の燃焼を行った後に再び止めるなら効果的である。ディーゼルエンジンは僅かな NO が生じ、他方で煤を燃やすため僅かな NO_2 しか必要としないように調整して運転されるので、粒子フィルターの後で生じる NO の成分は未処理のまま排気ガスと共に排出される。

【0016】 NO_2 、吸着触媒装置を有害物質抑制系として使用する場合には、この発明によれば、発生した NO_2 を貯蔵し、次いで再生期間中に還元反応により還元性の排気ガス成分を用いて N_2 に変換する。

【0017】吸着剤 BaO と BaCO_3 を持つ吸着触媒装置では、貯蔵過程で以下の反応が進行する。

【0018】

【外1】



これらの反応は窒素酸化物を蓄える。

【0019】なお、吸着触媒装置あるいは貯蔵触媒装置を再生させるためには、排気ガス中に還元成分が必要となる。例えば、一酸化炭素(CO)、水素(H₂)、および炭化水素(C_xH_y)が必要で、これ等は対応する化学反応により窒素成分を吸着剤で還元するので、排気ガスにより窒素(N₂)、二酸化炭素(CO₂)、および水(H₂O)だけが生じる。

【0020】この発明による方法は、低と高濃度のNO_xの成分が排気ガス中に存在する場合に段階的にも使用される。その場合、必要な量のNO_xを発生させるため、粒子フィルターや吸着触媒系に、例えば所謂「プラズマ」反応装置の形とそれぞれ一つの「NO_x発生器」を前置接続する必要があり、この発生器は後述する有害物質抑制系中の反応性の変換に必要である。

【0021】

【実施例】以下、模式図に基づきこの発明をより詳しく説明する。

【0022】図1から分かるように、自動車のピストン・内燃機関1の排気管2の中にプラズマ反応装置3が配置され、これには粒子フィルター4が接続している。プラズマ反応装置3には制御装置5が有属している。適当な時間間隔で粒子フィルター4の煤の被覆を「燃やす」ため、この制御装置5によりプラズマ反応装置3を周期的に働かせる。この駆動は、例えば粒子フィルターでの逆圧判定により行われる。粒子フィルター4の前で所定の圧力レベルを越え、それにより粒子フィルターが塞がったと通報されると、直ちにプラズマ反応装置を作動させて燃焼反応させる。止めるには圧力に応じてあるいは時間に応じても行われる。この方法により、機内電気回路網から随うべきプラズマ反応装置に電力需要が必要に合った時にのみ行われる。

【0023】図2に模式的に示すピストン・内燃機関1では、排気管2中にプラズマ反応装置3が配置されている。このプラズマ反応装置3には機内回路網により電力が供給される。プラズマ反応装置3を通過する排気ガスに対する非熱性のプラズマの作用により、プラズマ反応装置の後の領域で排気ガスにNO_xが添加される。この配置では、有害物質抑制系4としてのNO_x吸着触媒装置が使用されている。

【0024】このNO_x吸着触媒装置の後ろにNO_x・NO₂センサ6を配置すると効果的である。このセンサ6は制御装置7に接続しているので、NO_x吸着触媒装置

の後ろで放出されたNO_xまたはNO₂の成分に応じてプラズマ反応装置3を制御できる。

【0025】図3には、プラズマ反応装置の機能原理が模式的に示してある。この反応装置は、実質上、例えば円筒状の第一電極8で形成され、この電極はその内面を、例えばセラミック材料の閉した誘電性バリヤー9で被覆されている。対向電極10としては、誘電性のバリヤー9の内面に例えば線格子が配置されている。電極8と電極10は交流電圧源11に接続している。

【0026】処理すべき排気ガスはプラズマ反応装置3を矢印12の方向に通過する。両方の電極8と10にkV位の範囲の交流電圧が加わると、電極10と誘電性のバリヤー9の間の隙間領域に密に並んだ「予状」のガス放電、つまり非熱性のプラズマが生じる。傍を通る排気ガスは電極10のところで渦を巻き、プラズマの系の領域に達するので、これによって生じる排気ガス中に存在する窒素酸化物、つまりNO_xに対するエネルギー作用は、排気ガス中の酸素の存在により二酸化窒素、つまりNO₂を形成し、このNO₂は排気ガスと一緒に排出され、吸着触媒装置4(図2)の吸着剤に添加して蓄積される。

【0027】

【発明の効果】以上説明したように、この発明による有害物質放出を低減する方法は、貯蔵触媒装置による希薄燃焼排気ガスから窒素を除去するためにも、粒子フィルターの再生のためにも使用でき、硫黄分を含む燃料でも長期間機能する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 有害物質抑制系としての粒子フィルターを備えた自動車。

【図2】 吸着触媒装置を備えたピストン・内燃機関の模式図。

【図3】 プラズマ反応装置の原理図である。

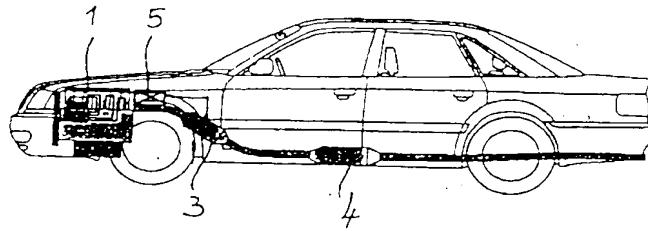
【符号の説明】

- | | |
|---|-------------------------------------------|
| 1 | ピストン・エンジン |
| 2 | 排気管 |
| 3 | プラズマ反応装置 |
| 4 | 有害物質抑制系(粒子フィルターまたはNO _x 吸着触媒装置) |
| 5 | 制御装置 |
| 6 | NO _x ・NO ₂ センサ |
| 7 | 制御装置 |
| 8 | 第一電極 |
| 9 | 誘電バリヤー |

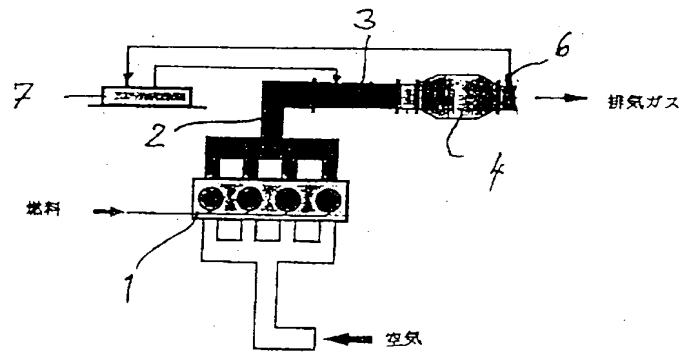
1 0 対向電極

1 1 交流電圧源

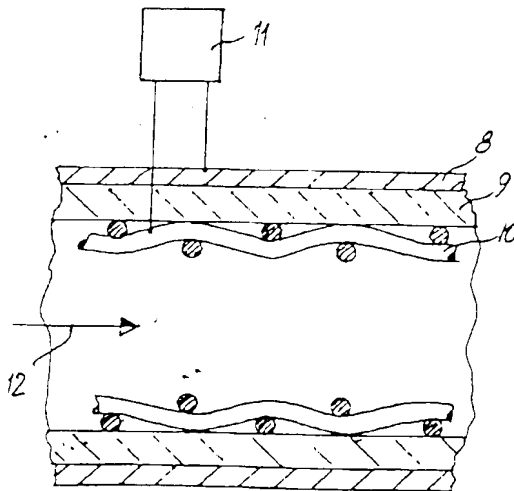
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

F 0 1 N 3/28

識別記号

3 0 1

F I

B 0 1 D 53/36

1 0 1 A

(72) 発明者 ゲルハルト・レッベルホフ
ドイツ連邦共和国、52223 シュトルベル
ク、ゴファレルーガウーストラッセ、40ア
ー

(72) 発明者 ハルトムート・リユーデルス
ドイツ連邦共和国、52076 アーヒエン、
ミュンスターストラッセ、222

(72) 発明者 キルステン・ヘントシエル
ドイツ連邦共和国、52079 アーヒエン、
コンダレストラッセ、23

(72) 発明者 ベルンハルト・リュエルス
ドイツ連邦共和国、52222 シュトルベル
ク、カッツヘッケ、13